

# Degenerációk felhasadása szén nanocsövekben

Tézisfüzet

Szakács Péter

Témavezető: Prof. Surján Péter



Kémia doktori iskola

Doktori iskola vezetője: Prof. Inzelt György  
Elmélet és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás doktori  
program

Doktori program vezető: Prof. Surján Péter

Elméleti Kémia Laboratórium,  
Kémiai Intézet  
Eötvös Loránd Tudományegyetem  
Budapest, 2010.

## Bevezetés

A disszertáció gerjesztett illetve ionizált szén nanocsövek lehetséges Jahn-Teller torzulásának, valamint a triplett gerjesztett állapotú csövek esetleges zérus tér felhasadásának szemiempirikus kvantumkéimiai módszerekkel történt vizsgálatának összefoglalója.

Cikk-cakk, karosszék illetve olyan királis csövek, melyek kiralitási indexeinek van közös osztója rendelkeznek a cső tengelyével egybeeső forgástengellyel illetve azzal párhuzamos tükörsíkokkal így ezek a  $C_{nv}$  pontcsoportba tartoznak ( $n$  a cső kiralitási indexe, királis csövek esetén a két csőindex legnagyobb közös osztója). Ezen pontcsoportok karaktertáblázata – ha  $n > 2$  – kétdimenziós irreducibilis reprezentációkat is tartalmaz, így ezen csövek kétszeresen degenerált molekulapályákat is tartalmaznak. A Jahn-Teller tétel szerint, ha ezek a pályák részlegesen vannak betöltve, a degeneráció felhasad, a molekula (esetünkben a nanocső) geometriája torzul. A torzulás nagyságát illetve ennek a csövek tulajdonságaitól való függését vizsgáltam. A Jahn-Teller torzulás mértékét a torzulási energiával és a kötőhossztorzulási paraméterrel jellemeztem. Előbbi a torzult illetve a szimmetrikus nanocső ion energiájának különbsége, utóbbi a torzult kötőhosszak rms eltérése a torzulatlan rendszer kötőhosszaitól. A számításokhoz Longuet-Higgins és Salem (LHS) szemiempirikus modelljét használtam, amely kötőhossz optimalizálásra alkalmas. A számításokhoz szükséges programokat magam írtam FORTRAN nyelven.

A zérus tér felhasadás relativisztikus effektusokból (spin-spin illetve spin-pálya csatolás) eredeztethető. Abban az esetben, ha  $S \geq \frac{1}{2}$  ( $S$  a spinkvantumszám), a degenerált spinállapotok kis mértékben külső mágneses tér nélkül is felhasadhatnak. Ezt a jelenséget hívják zérus tér felhasadásnak (ZFS). A számításokhoz az úgynevezett XHUGE módszert (eXtended Hubbard model for GEometry optimization) alkalmaztam. A módszer – hasonlóan az LHS módszerhez – alkalmas a kötőhosszak optimalizására. Ez az eljárás azonban, ellentétben az előzővel, képes különbséget tenni a szingulet és a triplet állapotok között, mivel az elektron-elektron kölcsönhatást is leírja. A dolgozat második felében diszkutálom a ZFS mértékét jellemző paraméterek ( $D, E$ ) értékét gerjesztett, triplet állapotú nanocsövekben; illetve ezek függését a cső paraméterektől.

## Jahn-Teller torzulás szén nanocsövekben

1. A csoportelmélet segítségével számos kérdés megválaszolható: a rendszer a torzulás után mely alcsoportba tartozhat; degenerált nívók a felhasadás után mely egydimenziós irreducibilis reprezentációkhoz fognak

tartozni; illetve, hogy a torzulás melyik normálrezgés mentén történik.

- (a) Az első kérdés, amire választ kaphatunk az, hogy a nanocső a torzulás után mely csoportba tartozhat. A  $(8,0)$ -ás cső  $C_{8v}$  csoportból a  $C_{4v}$  alcsoportba történő torzulása során elvesz a  $2\pi/8$ , illetve a  $3 \cdot 2\pi/8$  radiánnal történő forgatási, illetve összesen 4 tükrözési szimmetria. A  $C_{4v}$  csoportnak van kétdimenziós irreducibilis reprezentációja, így további torzulás lehetséges. A  $C_{2v}$  csoportba történő torzulás esetén csak a négyfogású forgástengely, illetve egy-egy tükrőrsík vesz el. A torzulás a  $C_s$  csoportba is történhet, ebben az esetben a csőtengellyel körüli forgási szimmetria teljesen elvesz, egyetlen tükrőrtengely marad meg. A  $C_2$  csoportba történő torzulás esetén a tükrözési szimmetria vesz el, a csőtengely körüli  $2\pi$  szöggel történő forgatási szimmetria megmarad.
  - (b) A második kérdés, hogy a degenerált pályák a torzulás után az alcsoport mely egydimenziós irreducibilis reprezentációi szerint fognak transzformálódni. Ha a  $(8,0)$ -ás cső torzulása a  $C_{4v}$  csoportba történik, akkor a  $E_1$  és az  $E_3$  irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódó molekulapályák degeneráltak maradnak, és az  $E$  ábrázolás szerint transzformálónak. Az  $E_2$  szerint transzformálódó pályák  $E_2 = B_1 \oplus B_2$  direktösszeg szerint bomlanak fel.  $C_{2v}$  csoportba történő torzulás esetén  $E_1 = E_3 = B_1 \oplus B_2$  illetve  $E_2 = A_1 \oplus A_2$  egyenletek szerint hasadnak fel a molekulapályák. A  $C_2$  pontcsoportban az  $E_1 = E_3 = 2B$  és  $E_2 = 2A$  összefüggések, míg a  $C_s$  esetben a  $E_1 = E_2 = E_3 = A' \oplus A''$  egyenlet mutatja meg, hogy degenerált pályák a felhasadás után mely reprezentáció szerint transzformálódnak.
  - (c) A harmadik kérdés, amire választ kaphatunk a csoportelmélet segítségével az, hogy a torzulás mely normálrezgés mentén megy végbe. A  $(8,0)$ -ás cső esetében, ha egy  $E_1$ , vagy egy  $E_3$  szerint transzformálódó degenerált pályapár marad részlegesen betöltetlenül, akkor a torzulás az  $E_2$  irreducibilis reprezentáció szerint transzformálódó normálrezgás mehet végbe. Ha az érintett molekulapálya az  $E_2$  reprezentáció szerint transzformálódik, akkor a torzulás a  $B_1$ , vagy a  $B_2$  módus szerint is végbe mehet.
2. Levezettem egy Newton-Raphson eljárás alapuló módszert az LHS modell keretein belül, amellyel a szimmetrikus ion geometriáját, illetve energiája meghatározható. Beláttam, hogy az úgynevezett egyenlően betöltött degenerált pályapárok módszere ekvivalens a Newton-Raphson eljárás alapuló módszerrel, ezért egzakt LHS esetben.

3. A nanocsövek elektron-lyuk szimmetriája miatt az azonos ionizáltsági fokú pozitív, illetve negatív ionok torzulása (kötéshosszak illetve energiák) megegyezik.
4. A  $C_{nv}$  csoportba tartozó nanocsövek elektronszerkezete a Fermi-nívó környékén a következőképpen nézhet ki:
  - (a) Páratlan  $n$  indexű cikk-cakk nanocsövek legmagasabban energiájú betöltött molekulapályája (HOMO), illetve a következő betöltött pálya degenerált. Ilyen típusú nanocső ionok akkor torzulnak, ha a töltésük nem osztható négyvel.
  - (b) Páros  $n$  indexű cikk-cakk csövekben a HOMO nemdegenerált, csak alatta lévő két molekulapálya az. Ezért ilyen csövek esetén egy vagy két elektron ionizálása vagy befogása nem okoz torzulást. Három, vagy többszörös ionok (kivéve a  $2 + 4p$  töltésűket,  $p$  egész szám) torzulást szenvednek. Az általam vizsgált (12,4)-es királis cső esetében is ilyen szerkezetű spektrumot találtam.
  - (c) A Karosszék típusú csövek esetében az első degenerált szint a hossz növelésével szűnyed. Ennek megfelelően a cső hosszától függ, hogy milyen töltésű ionok torzult geometriájúak.
5. A torzulást jellemző paraméterek értéke a hossz növelésével csökken, és nullához tart.
6. Olyan ionok, amelyekben a degenerált pályapár egyik tagja teljesen betöltött, a másik pedig üres, stabilabbak a nyílt héjúaknál, ezekben nagyobb torzulás tapasztalható.
7. Ha a nem teljesen betöltött degenerált molekulapálya felületi állapot (azaz a cső szélén lokalizált), a torzulás a növekvő csőhossz esetén gyorsabban lecseng, mint ha az érintett molekulapálya a cső teljes hosszán delokalizált.
8. Nagyobb átmérőjű csövekben (azonos töltés esetén) a torzulás kisebb.
9. Szimmetria-adaptáció esetén azt tapasztaltam, hogy a különböző alcsoportba redukált kötéshossz-rendszerek energiája 5-6 tizedesjegyre megegyezik (LHS modellben számítva).
10. Olyan csövekben, amelyekben a HOMO nem degenerált, a HOMO  $\rightarrow$  LUMO + 1 gerjesztés hatására torzul a rendszer. LHS módszert használva a torzulást leíró paraméterek értéke megegyezik az egyszerű ion torzulását leíró értékekkel ( $l > 2$ ). Azokban a csövekben,

ahol a HOMO degenerált, a  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$  gerjesztés is torzulást indukál. A torzulás, mivel ebben az esetben két degenerált pálya is részlegesen betöltött, nagyobb, mint amikor csak egy pályapár nincs teljesen betöltve.

11. Egy elemi cella hosszúságú csövek esetén a semleges csövek is torzult geometriát mutatnak (alternáló kötőhossz), semleges hosszabb csövek azonban torzulatlanok.

## Zérus tér felhasadás triplett állapotú szén nanocsövekben

12.  $\pi$ -elektron modellt alkalmazva a spin-pálya csatolás hozzájárulása a ZFS-hez nulla.
13.  $C_{nv}$  pontcsoportba ( $n > 2$ ) tartozó triplett állapotú csövekben a háromszoros spindegeneráció csak két részre hasad, ezért az energiakülönbségeket leíró két paraméter közül az egyik nulla lesz. Ha ezen csövek Jahn-Teller torzulást szenvednek, mindhárom spinállapot különböző energiájú lesz.
14. Páros indexű cikk-cakk nanocsövek esetében ( $\pi$ -elektron modellt alkalmazva) a HOMO, illetve a LUMO szélsőségesen lokalizált állapot, a két pálya a cső két ellentétes végén lokalizált. Növelve a cső hosszát, ezek a állapotok "lejjebb" csúsznak, így a HOMO és a LUMO delokalizált lesz. Olyan esetben, amikor mindkét gerjesztésben érintett pálya szigorúan lokalizált, a ZFS a cső hosszának növelésével nullához tart. Ha mindkét gerjesztésben érintett pálya delokalizált (bulk típusú), a felhasadás hosszabb csövekben sem lesz zérus.
15. Jahn-Teller torzult csövekben a torzulás csőhosszal történő lecsengése meghatározza a ZFS mértékét is. A torzult csövek  $D$  paramétere hosszabb csövekben a torzulatlan cső megfelelő értékeihez tart. A másik felhasadást jellemző paraméter, az  $E$  paraméter nullához tart.
16. Cikk-cakk csövek ZFS paraméterei növekvő átmérő esetén csökkennek, ha külön vizsgáljuk a Jahn-Teller aktív, illetve inaktív fajtákat. Különösen a Jahn-Teller aktívak esetében figyelhető meg, hogy a  $D$  paraméterek értékei a származtatott grafén szallag értékeihez tart, ha nő az átmérő. Karosszék típusú csövek csövek  $D$  paramétere növekvő átmérő esetén szintén csökken.
17. A ZFS paraméterek a kiralitási szög függvényében nem tendenciózan változnak.

## A dolgozat alapját adó publikációk

1. Szakács, P; Kocsis, D; Surján, P:  
*Jahn-Teller distortion of ionized and excited carbon nanotubes*,  
J. Chem. Phys. **132**, 034309(1-4) (2010)

*bevélogatva ide:*

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol **21**, Issue 5.

2. Szakács, P; Surján, P:  
*Zero-field-splitting in triplet-state nanotubes*,  
Chem. Phys. Lett. (*elfogadva, nyomdában*)

## Egyéb publikációk

1. Szakács, P; Surján, P:  
*Iterative solution of Bloch-type equations: Stability conditions, and Chaotic behavior*,  
J. Math. Chem. **43**, 314-327, (2008).
2. Szakács, P; Surján, P:  
*Stability condition for the Coupled Cluster Equations*,  
Int. J. Quantum Chem. **108**, 2043-2052, (2008).
3. Szakács, P; Mukherjee, D; Das, S; Surján, P:  
*Effective  $\pi$ -electron Hamiltonian for small-radii nanotubes: novel interpretation of curvature-induced conductivity*,  
Phys. Rev. B **77**, 193407(1-4) (2008).

*bevélogatva ide:*

Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology Vol **17**,  
Issue 22.

## Posztterek

1. Szakács, P; Das, S; Mukherjee, D; Surján, P:  
*Exact  $\pi$ -electron Hamiltonians for curved systems*  
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,  
Litschau, 2007.09.23-26.

2. Szakács, P; Kocsis, D; Surján, P:  
*Jahn-Teller distortion of ionized and excited carbon nanotubes*  
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,  
Hejnice, 2008.09.28 - 10.01.  
(1. díjas poszter)
3. Szakács, P; Surján, P:  
*Zero-field splitting of excited carbon nanotubes*  
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,  
Dobogókő, 2009.09.25-28.

## **Előadás**

1. Szakács, P; Surján, P:  
*Jahn-Teller distortion and zero field splitting in carbon nanotubes*  
Central European Symposium on Theoretical Chemistry,  
Nový Smokovec, 2010.09.12-15.